

Heterocyclic compounds of the 1,4-divinylenebenzene series

Patent Number: DE3620825
 Publication date: 1987-12-23
 Inventor(s): SCHELLHAMMER CARL-WOLFGANG DR [DE]; SENG FLORIN DR [DE]
 Applicant(s): BAYER AG [DE]
 Requested Patent: DE3620825
 Application
 Number: DE19863620825 19860621
 Priority Number(s): DE19863620825 19860621
 IPC Classification: C07D231/12; C07D231/16; C07D233/61; C07D249/04; C07D249/08; D06L3/12;
 C07D249/06
 EC Classification: C07D231/16; C07D249/04; C07D521/00B1P1
 Equivalents: CH669789

Abstract

 Compounds of the formula where A and B are the remaining ring members of identical or different aromatic heterocycles, are highly suitable for the optical brightening (fluorescent whitening) of polyester fibres. The white effects achieved have a high level of brilliance and good light and chlorite fastness.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Description

Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formel

worin A und B für die restlichen Ringglieder eines gleichen oder voneinander verschiedenen aromatischen Heterocyclus stehen, sowie deren Herstellung und Verwendung als optische Aufheller.

Geeignete, über Stickstoff gebundene Heterocyclen sind solche der Pyrazolel-1-, Imidazolyl-1-, 1,2,3-Triazolyl- 1- oder 1,2,4-Tiazolel-1-Reihe, die durch weitere in der Chemie der optischen Aufheller übliche Substituenten substituiert sein können, wie z. B. Cl, C1-C4-Alkyl oder Phenyl.

Bevorzugte Verbindungen sind solche der Formel I, in der A und B für gleiche N-Heterocyclen stehen.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel

worin R1 und R2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl und X für Wasserstoff oder Halogen stehen.

Geeignete Alkylreste sind insbesondere solche mit 1-4 C-Atomen. Geeignete Arylreste sind Phenylreste.

Als "Halogen" kommt insbesondere Cl in Betracht.

Man erhält die neuen Verbindungen in an sich bekannter Weise (vgl. DE-A 19 32 416) z. B. dadurch, dass man Terephthalaldehyd mit Verbindungen der Formel

worin Q für A bzw. B steht, in Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel kondensiert, d. h. unter den

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift

⑯ DE 3620825 A1

⑯ Aktenzeichen: P 36 20 825.6
⑯ Anmeldetag: 21. 6. 86
⑯ Offenlegungstag: 23. 12. 87

⑯ Int. Cl. 4:

C07D 231/12

C 07 D 231/16
C 07 D 233/61
C 07 D 249/04
C 07 D 249/08
D 06 L 3/12
// C07D 249/06

DE 3620825 A1

⑯ Anmelder:

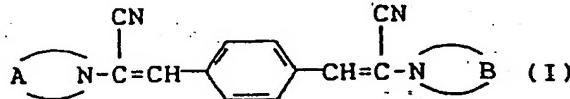
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:

Schellhammer, Carl-Wolfgang, Dr.; Seng, Florin, Dr.,
5060 Bergisch Gladbach, DE

⑯ Heterocyclische Verbindungen der 1,4-Divinylenbenzol-Reihe

Verbindungen der Formel



worin

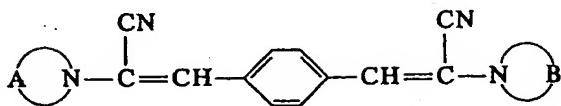
A und B für die restlichen Ringglieder eines gleichen oder voneinander verschiedenen aromatischen Heterocyclus stehen,
eignen sich hervorragend zum optischen Aufhellen von Polyesterfasern. Man erhält brillante Weißeffekte mit guter Licht- und Chloritbeständigkeit.

DE 3620825 A1

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel

5



(I)

10

worin

A und B für die restlichen Ringglieder eines gleichen oder voneinander verschiedenen aromatischen Heterocyclus stehen.

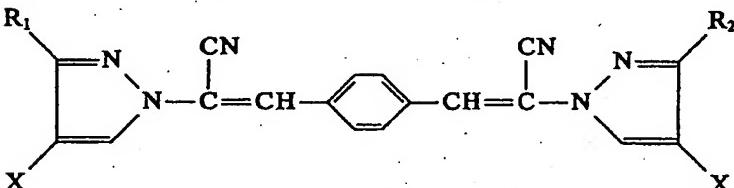
15

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß A und B gleichartig sind.

3. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste A und B gemeinsam mit dem N-Atom einen Rest der Pyrazolyl-1-, Imidazolyl-1-, 1,2,3-Triazolyl-1- oder 1,2,4-Triazolyl-1-Reihe darstellen.

4. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der Formel

20



(II)

25

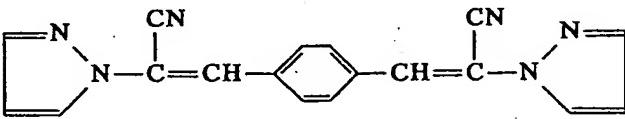
worin

30

R₁ und R₂ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl und X für Wasserstoff oder Halogenen stehen.

5. Verbindung gemäß Anspruch 1 der Formel

35



40

6. Verfahren der Herstellung von Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Nitrite der Formel

45



worin Q für A bzw. B steht,

mit Terephthalaldehyd in Gegenwart von alkalischen Kondensationsmitteln umsetzt.

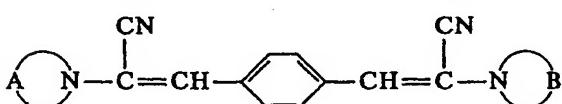
50

7. Verfahren zum optischen Aufhellen von Fasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen gemäß Anspruch 1 verwendet.

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formel

55



(I)

60

worin

A und B für die restlichen Ringglieder eines gleichen oder voneinander verschiedenen aromatischen Heterocyclus stehen,

65

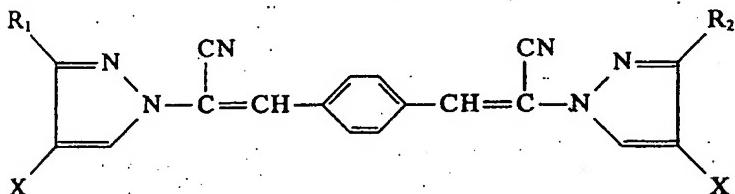
sowie deren Herstellung und Verwendung als optische Aufheller.

Geeignete, über Stickstoff gebundene Heterocyclen sind solche der Pyrazole-1-, Imidazolyl-1-, 1,2,3-Triazolyl-1- oder 1,2,4-Triazolyl-1-Reihe, die durch weitere in der Chemie der optischen Aufheller übliche Substituen-

ten substituiert sein können, wie z. B. Cl, C₁—C₄-Alkyl oder Phenyl.

Bevorzugte Verbindungen sind solche der Formel I, in der A und B für gleiche N-Heterocyclen stehen.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel



(II)

5

10

worin

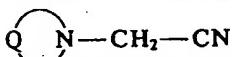
R₁ und R₂ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl und X für Wasserstoff oder Halogen stehen.

15

Geeignete Alkylreste sind insbesondere solche mit 1—4 C-Atomen. Geeignete Arylreste sind Phenylreste.

Als "Halogen" kommt insbesondere Cl in Betracht.

Man erhält die neuen Verbindungen in an sich bekannter Weise (vgl. DE-A 19 32 416) z. B. dadurch, daß man Terephthalaldehyd mit Verbindungen der Formel



(III)

25

worin Q für A bzw. B steht,

in Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel kondensiert, d. h. unter den Bedingungen der sogenannten Knoevenagel-Reaktion.

Die Kondensation wird zweckmäßigerweise in geeigneten organischen Lösungsmitteln, wie z. B. in Alkoholen, Glykolen oder Glykolethern, durchgeführt.

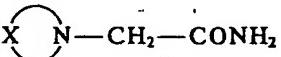
30

Als Kondensationsmittel kommen in Betracht: NaOH, KOH, NaOCH₃ oder Piperidin.

Gelegentlich empfiehlt es sich auch, die Reaktion unter den Bedingungen der Perkin-Reaktion durchzuführen, d. h. in Essigsäureanhydrid oder Essigsäureanhydrid/Natriumacetat bei Temperaturen von 20°C bis Siedetemperatur des Acetanhydrids bzw. des gegebenenfalls anwesenden inerten Lösungsmittels, wie z. B. Toluol. Im letzten Fall wird zweckmäßigerweise das Reaktionswasser azeotrop abdestilliert.

35

Die als Reaktionspartner verwendeten Verbindungen der Formel III sind bekannt bzw. nach bekannten Methoden leicht zugänglich. Vorteilhafterweise gewinnt man diese Verbindungen durch Erhitzen von Acetamiden der Formel

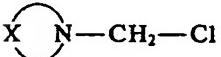


(IV)

40

mit P₂O₅, POCl₃, SOCl₂ oder COCl₂.

In einigen Fällen gelingt es auch, geeignete Heterocyclen direkt mit Chlor- oder Bromacetonitril umzusetzen. Schließlich erhält man die Verbindungen III durch Umsetzung von Chlormethylverbindungen der Formel



(V)

45

mit Alkalicyaniden in an sich bekannter Weise.

Die neuen Divinylenbenzole I sind kristalline Substanzen, die in Lösung (z. B. DMF) nur mäßig fluoreszieren. Die Fluoreszenz entwickelt sich erst voll nach dem Aufziehen auf das Fasermaterial, worunter vorzugsweise Polyesterfasern zu verstehen sind.

50

Die Anwendung der neuen Aufheller erfolgt nach den üblichen Färbemethoden, wobei das Thermosolierverfahren besonders hervorzuheben ist. Auch die Einarbeitung in Spinnmassen ist möglich.

Die mit den neuen Divinylbenzolen erzielten Weißeffekte sind sehr lichtecht und beständig gegenüber einer Chloritbleiche.

55

Im Vergleich zu vorbekannten Aufhellern des gleichen Typs (vgl. zum Beispiel DE 11 12 072 und EP 64 303), die an Stelle des Heterocyclus einen Benzolrest aufweisen und die charakteristischen Nitrilgruppen in den "externen" Benzolringen tragen, zeichnen sich die neuen Verbindungen durch ihre leichtere Thermosolierbarkeit und/oder eine verbesserte Licht- und Chloritechtheit aus.

60

Beispiel 1

α,α' -(1,4-Phenyldimethyliden)-bis-1-pyrazolylacetonitril

9,8 g 1-Pyrazolylacetonitril und 6,2 g Terephthalaldehyd werden in 300 ml Äthanol mit 16,6 g 30%iger Natriummethylatlösung versetzt. Die Temperatur der Mischung steigt dabei von 18° auf 30°C. Man röhrt 5 Stunden bei Raumtemperatur, neutralisiert dann mit 5,5 ml Eisessig, röhrt weitere 2 Stunden und saugt ab. Man erhält 11,7 g gelbe Kristalle, die nach dem Umlösen aus Chlorbenzol/Tonsil bei 190° — 191°C schmelzen.

65

$\nu_{max} = 27\ 600\text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{max} = 362\text{ nm}$, $\epsilon_{max} = 40\ 800$

- Das verwendete 1-Pyrazolylacetonitril wurde folgendermaßen hergestellt: 25 g 1-Pyrazolylacetamid [R. G. Jones et al., J. org. Chem. 19, 1432 (1954)] und 100 ml Phosphoroxychlorid werden 30 Minuten rückfließend gekocht. Man destilliert das überschüssige Phosphoroxychlorid im Vakuum ab und röhrt den Rückstand in Wasser ein. Bei Temperaturen unter 30° wird mit Natronlauge auf pH 10 gestellt. Dann schüttelt man dreimal mit Methylenechlorid aus. Die vereinigten Methylenchloridextrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Es verbleiben 17,4 g eines dunklen Öls, das bei 8 mm Hg bei 111° – 113° C siedet, $n_D^{20} = 1,4972$.

10

Beispiel 2

α,α' -(1,4-Phenyldimethyliden)-bis-4-chlor-1-pyrazolylacetonitril

- Analog wie in Beispiel 1 erhält man aus 4-Chlor-1-pyrazolylacetonitril und Terephthalaldehyd eine Verbindung vom F. 266° – 267° C.

$\nu_{max} = 27\ 450\text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{max} = 364,3\text{ nm}$, $\epsilon_{max} = 45\ 300$

- Das 4-Chlor-1-pyrazolylacetonitril wurde folgendermaßen synthetisiert: 20,5 g 4-Chlorpyrazol und 43,4 g Benzolsulfonsäureglykonitrilester sowie 11,6 g Soda werden in 200 ml Methyl-äthylketon verrührt, bis kein Kohlendioxid mehr abgespalten wird. Dann kocht man die Reaktionsmischung noch 20 Stunden unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen und Absaugen vom Salz wird eingeengt und destilliert. $Kp_{12} = 134^\circ – 137^\circ C$. Die Ausbeute beträgt 13 g.

25

Beispiel 3

α,α' -(1,4-Phenyldimethyliden)-bis-3-methyl-1-pyrazolylacetonitril

- 2,7 g Terephthalaldehyd und 7,3 g 3-Methyl-1-pyrazolylacetonitril werden in 50 ml Äthanol gelöst und mit 10 ml 50%iger Kalilauge versetzt. Es erfolgt eine exotherme Reaktion, und ein Niederschlag fällt aus. Nach 4 Stunden wird mit Essigsäure angesäuert und abgesaugt. Man erhält 4 g gelbe Kristalle, die nach dem Umlösen aus Chlorbenzol/Tonsil bei 203° – 205° C schmelzen.

$\nu_{max} = 27\ 050\text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{max} = 369,7\text{ nm}$, $\epsilon_{max} = 40\ 500$

35

- Die Synthese des 3-Methyl-1-pyrazolylacetonitrils erfolgte auf folgendem Weg: Eine Mischung von 82,1 g 3-Methylpyrazol, 90,6 g Chloracetonitril, 100,8 g Natriumhydrogencarbonat und 500 ml Methyl-äthylketon wird 31 Stunden rückfließend gekocht. Man saugt vom abgeschiedenen Salz ab und engt ein. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert. Das gewünschte Nitril geht bei 13 mm Jg bei 110° – 123° über.

40

Beispiel 4

α,α' -(1,4-Phenyldimethyliden)-bis-3-phenyl-1-pyrazolylacetonitril

- 45 1,35 g Terephthalaldehyd und 4,6 g 3-Phenyl-1-pyrazolylacetonitril werden in 25 ml Äthanol gelöst und mit 5 Tropfen 50%iger Kalilauge versetzt. Es setzt eine exotherme Reaktion ein, und ein gelber Niederschlag fällt aus. Man röhrt noch 4 Stunden nach, säuert dann mit Essigsäure an und saugt ab. Dabei werden 3,6 g gelbe Kristalle erhalten, die nach dem Umlösen aus Chlorbenzol/Tonsil bei 260° – 262° C schmelzen.

50 $\nu_{max} = 26\ 200\text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{max} = 381,7\text{ nm}$, $\epsilon_{max} = 43\ 000$

- Das 3-Phenyl-1-pyrazolylacetonitril wurde folgendermaßen hergestellt: 50,4 g 3-Phenyl-1-pyrazolylacetamid [R. G. Jones et al., J. org. Chem. 19, 1432 (1954)] werden in 500 ml Chlorbenzol mit 71 g Phosphorpentoxyd versetzt. Die Mischung wird 2 Stunden rückfließend gekocht. Man versetzt dann bei Raumtemperatur vorsichtig mit 400 ml Wasser und saugt vom abgeschiedenen Material ab. Im Filtrat werden Chlorbenzol und wäßrige Phase getrennt. Nach dem Einengen des Chlorbenzols verbleibt ein Öl, das bei Stehen kristallin erstarrt.

Ausbeute 34,9 g vom F. 55° – 60° C. Es handelt sich um das gewünschte Nitril.

60

Beispiel 5

α,α' -(1,4-Phenyldimethyliden)-bis-1-(1,2,3-triazoly)-acetonitril

- 65 2,7 g Terephthalaldehyd, 1,6 g wasserfreies Natriumacetat und 4,8 g 1-(1,2,3-Triazolyl)-acetonitril werden in 30 ml Essigsäureanhydrid 6½ Stunden rückfließend gekocht. Anschließend wird abgekühlt, und der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt. Nach dem Anröhren des Niederschlags in 30 ml Wasser hinterbleiben 4,6 g blaßgelbe Kristalle, die nach dem Umlösen aus N,N-Dimethylformamid bei 182° – 184° C schmelzen.

$\nu_{max} = 28\ 710\text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{max} = 368,3\text{ nm}$, $\varepsilon_{max} = 39\ 000$

Beispiel 6

$\alpha,\alpha'-(1,4\text{-Phenyldimethyliden})\text{-bis-1-imidazolylacetonitril}$

1,35 g Terephthalaldehyd und 3,2 g 1-Imidazolylacetonitril werden in 30 ml Essigsäureanhydrid für 2 Minuten zum Sieden erhitzt. Das nach dem Abkühlen ausgefallene Material wird abgesaugt und mit Essigsäureäthylester gewaschen. Man erhält 2,2 g gelbe Kristalle, die nach dem Umlösen aus 1,2-Dichlorbenzol bei 251°–253°C schmelzen.

$\nu_{max} = 28\ 500\text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{max} = 350,3\text{ nm}$, $\varepsilon_{max} = 33\ 500$

Die Synthese des verwendeten Nitrils erfolgte folgendermaßen:
170 g Imidazol, 145,5 g Soda, 7,5 g Natriumjodid, 208 g Chloracetonitril und 1,5 l Aceton werden 10 Stunden rückfließend gekocht. Nach dem Abkühlen wird vom Kochsalz abgesaugt, das Filtrat wird eingeeengt. Der Rückstand wird destilliert. $K_{p,35} = 116^\circ – 120^\circ\text{C}$. Ausbeute 165 g.

Beispiel 7

$\alpha,\alpha'-(1,4\text{-Phenyldimethyliden})\text{-bis-1-(1,2,4-triazolyl)-acetonitril}$

0,65 g Terephthalaldehyd und 1,6 g 1-(1,2,4-Triazolyl)-acetonitril werden in 10 ml Äthanol mit 0,5 g Piperidin 5 Minuten kocht. Man versetzt dann mit 20 ml Wasser und saugt am nächsten Tag die abgeschiedenen Kristalle ab. Sie schmelzen nach dem Umlösen aus Butanol bei 229–231°C.

$\nu_{max} = 28\ 800\text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{max} = 367,3\text{ nm}$, $\varepsilon_{max} = 39\ 000$

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -